

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-264790

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/36

(21)Application number : 11-072033

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 17.03.1999

(72)Inventor : OKAMOTO KAZUTAKA

ABE TERUYOSHI

INAGAKI MASATOSHI

AONO YASUHISA

YAMAGUCHI MASAHARU

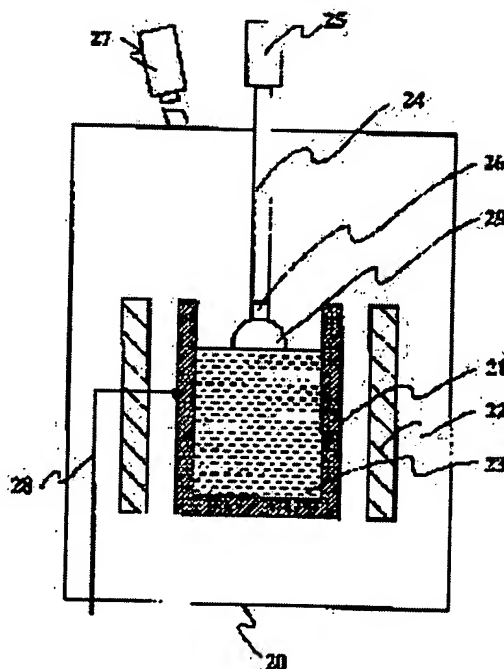
INUI HARUYUKI

## (54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method suitable for producing a large-sized silicon carbide(SiC) single crystal.

SOLUTION: A raw material containing at least one element of the transition metals, Si and C is heated using a heater 22 and the molten liquid 23 is obtained. The silicon carbide single crystal 29 is deposited and grown by cooling the molten liquid 23. Or, the silicon carbide single crystal 29 is obtained by melting the raw material containing at least one element of the transition metals, Si and C to obtain molten liquid, then forming temp. gradient in the molten liquid, bringing the molten liquid into contact with a seed crystal 26 of silicon carbide at the low temp. part of the temp. gradient and depositing and growing the silicon carbide single crystal 29 on the seed crystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by carrying out deposit growth of the silicon carbide monocrystal by cooling the temperature of said melt in the condition of the melt of temperature lower than the liquidus line of this melt while fusing the raw material which contains a kind of element of the transition metals, and Si and C at least, considering as melt and contacting the carbonization silicon seed crystal of a single crystal to said melt.

[Claim 2] The manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by carrying out deposit growth of the silicon carbide monocrystal at said seed crystal by fusing the raw material which contains a kind of element of the transition metals, and Si and C at least, considering as melt, and forming a temperature gradient in said melt, and contacting the silicon carbide seed crystal of a single crystal in the low-temperature section of said temperature gradient.

[Claim 3] It is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by including the liquidus-line temperature of a presentation of said raw material in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 2, as for said temperature gradient.

[Claim 4] Said raw material is the manufacture approach of the carbon silicon crystal characterized by being the presentation which has the phase with which the liquid phase and SiC solid phase balance by the specific temperature requirement in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 1 or 2, and coexist.

[Claim 5] It is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by said transition metals being the elements of a VIII group, an IVb group, Vb group, and a VIb group in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 1 or 2.

[Claim 6] It is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by said transition metals being Fe, Co, nickel, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta, Cr, Mo, and W in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 5.

[Claim 7] It is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by said transition metals being Mo, Co, and Cr in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 6.

[Claim 8] It is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by said raw material consisting of a kind of element of said transition metals, Si and C, and an impurity not more than 1mass% at least in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 1 or 2.

[Claim 9] Said silicon carbide monocrystal which deposits in the manufacture approach of silicon carbide monocrystal according to claim 1 or 2 is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by being 3C-silicon carbide monocrystal.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention is concerned with the manufacture approach of silicon carbide monocrystal, and relates to the manufacture approach of a large-sized bulk single crystal in the good quality for producing the substrate wafer for an optical device or electron devices especially.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** It is very stable thermally [ silicon carbide (SiC) ] and chemically, and since it has the outstanding thermal resistance, high thermal conductivity, high insulating electric field, and a big saturation electronic rate, research is further advanced as a RF component ingredient as the device ingredient which operates under hot environments, and an environmental-proof component ingredient borne also under elevated-temperature high pressure. Moreover, since the band gap of silicon carbide is large, it attracts attention as a short wavelength light emitting device ingredient.

**[0003]** Some crystal structures (polymorphism), such as hexagonal system, cubic system, and monoclinic system, exist in silicon carbide. Since the band gap is as large as about 3eV, among these especially the 6H-silicon carbide monocrystal of hexagonal system and 4H-silicon carbide monocrystal are used as a light emitting device ingredient of blue LED. Moreover, the 3C-silicon carbide monocrystal of cubic system has the high symmetric property of a crystal, and since electronic passing speed is also large, it attracts attention as a semiconductor device ingredient which operates at high speed.

**[0004]** Conventionally, as the growth approach of the single crystal of silicon carbide (SiC), vapor growth, the Acheson process, and the liquid-phase-epitaxial method (LPE law) are learned.

**[0005]** As vapor growth, the sublimating method and the chemical reaction depositing method (CVD method) are used. It is the approach of using silicon carbide (SiC) powder as a raw material, making an elevated temperature sublimating this by the sublimating method, and depositing a single crystal in the low-temperature section. The CVD method is used as a grown method of a SiC single crystal thin film.

**[0006]** An Acheson process is an approach of carrying out pyrogenetic reaction of the silica to carbon, and obtaining a single crystal. The Acheson process is used in order to obtain the SiC single crystal as abrasive materials industrially.

**[0007]** The LPE method is an approach of making it reacting with silicon and carbon at an elevated temperature, carrying out melting of the carbon into the silicon solution in a crucible, and carrying out deposit growth of the silicon carbide on the seed crystal arranged in the low-temperature section, by fusing silicon within this crucible using the crucible which consists of an ingredient (generally graphite) containing carbon.

**[0008]** However, it is known that various lattice defects, such as a micro pipe and a stacking fault, exist in the single crystal produced by the above-mentioned sublimating method. The cause which various lattice defects generate by the sublimating method is considered as follows. At the time of sublimation, silicon carbide (SiC) serves as Si, SiC<sub>2</sub>, and Si<sub>2</sub>C, and is evaporated. Moreover, a graphite member is also evaporated. For this reason, it is difficult to control these partial pressure of gas to stoichiometric

composition, and the phenomenon in which an element or a molecule deposits superfluously within a crystal arises. It is thought that this serves as a lattice defect. Moreover, in order to concern crystal growth conditions and polymorphism transition closely by the sublimating method, it is difficult to reconcile lattice defect control and polymorphism control. Furthermore, if it is going to manufacture a SiC single crystal industrially by the sublimating method, a series of process control of sublimation, transportation, and a deposit is difficult.

[0009] Moreover, in order to supply a raw material by gas in a CVD method, there are few amounts of feeding and it is difficult to grow up a bulk single crystal.

[0010] Moreover, an Acheson process has many impurities in a raw material, and high-grade-izing is impossible. Moreover, in an Acheson process, a large-sized crystal cannot be made easily.

[0011] On the other hand, there are comparatively few lattice defects and polymorphism transition cannot produce easily the silicon carbide crystal produced by the LPE method. since [ however, ] the amount of dissolutions of the carbon to the inside of a silicon solution is low -- LPE -- the rate of crystal growth of law is very slow. For this reason, if it is going to grow up a bulk crystal, growth will take great time amount and the crystal deposit to locations [ exhausting / a crucible ] other than seed crystal, generation of polycrystal, etc. will pose a problem. LPE since it is such -- although it is used in order that law may form a thin film on a single crystal substrate, it is unsuitable for growth of a bulk single crystal.

[0012] In addition, as an approach of growing up the silicon carbide (SiC) single crystal of bulk, by insulating and heating the perimeter of the crucible containing carbon, JP,7-172998,A is made to dissolve the carbon of a crucible in silicon melt, and the method of growing up silicon carbide monocrystal into the seed crystal contacted to the melt side is indicated.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the manufacture approach of silicon carbide monocrystal given [ above-mentioned ] in JP,7-172998,A -- the conventional LPE -- although there is an advantage that the crystal deposit to locations other than seed crystal, generation of polycrystal, etc. are controlled as compared with law, a limitation is in the amount of the carbon which may dissolve in silicon melt -- LPE -- it is as unchanging as law. Therefore, a limitation is to enlarge the rate of crystal growth.

[0014] This invention aims at offering the manufacture approach suitable for manufacturing a large-sized silicon carbide (SiC) single crystal.

[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, according to this invention, the manufacture approach of the following silicon carbide monocrystal is offered.

[0016] That is, while fusing the raw material which contains a kind of element of the transition metals, and Si and C at least, considering as melt and contacting the carbonization silicon seed crystal of a single crystal to said melt, it is the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal characterized by carrying out deposit growth of the silicon carbide monocrystal by cooling the temperature of said melt in the condition of the melt of temperature lower than the liquidus line of this melt.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of 1 operation of this invention is explained.

[0018] If silicon carbide (SiC) is heated, since sublimation and decomposition will be produced and the melt of a SiC presentation will not be obtained, a SiC single crystal cannot be grown up from SiC melt. So, in this invention, deposit growth of the SiC solid phase is carried out from the melt using the 3 yuan system ingredient which added the third element to the SiC presentation. The ingredient with which the phase which the liquid phase and the SiC solid phase of 3 yuan balance as a system ingredient specifically exists is used. Here, the phase which the liquid phase and the SiC solid phase of a system ingredient of 3 yuan balance means the phase (for example, phase 101 of drawing 1 ) which the liquid phase and the SiC solid phase of a system ingredient of 3 yuan balance, and lives together. If this balancing phase is heated, it will become the liquid phase ( drawing 1 liquid phase 102) of that presentation.

[0019] It can become the phase which the liquid phase and SiC solid phase balance, SiC solid phase can deposit, and such a 3 yuan system can obtain a SiC crystal, if it cools after heating and considering as the liquid phase. Moreover, if seed crystal is arranged, SiC solid phase can be deposited on seed crystal, and the bulk single crystal of SiC can be grown up.

[0020] Artificers found out transition metals, as a result of looking for the third element which constitutes the system of the 3 above yuan by combining with SiC. Transition metals and the 3 yuan solution (melt of the liquid phase of a 3 yuan system) of Si and C can balance SiC solid phase, and can deposit SiC solid phase as mentioned above. Moreover, also in the 3 yuan system of transition metals, and Si and C, in order to perform crystal growth easily, what has the low melting point of a 3 yuan solution is desirable. Moreover, in order to stabilize the presentation of a solution of 3 yuan, it is desirable that it is an element with the low vapor pressure of the transition metals of a 3 yuan system solution. When the transition metals as the third element are chosen from such a viewpoint, the element of a VIII group, an IVb group, Vb group, and a VIb group is desirable. Furthermore, the inside Fe, Co, nickel, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta, Cr, Mo, and W of a VIII group, an IVb group, Vb group, and a VIb group is desirable, and Mo, Cr, and Co are desirable especially.

[0021] The 3 yuan system of Mo-Si-C is explained as an example here. The Mo-Si-C presentation located on the line which connects a SiC presentation and MoSi<sub>2</sub> presentation in the 3 yuan system of Mo-Si-C shows a state diagram like drawing 1. That is, SiC and MoSi<sub>2</sub> show an eutectic reaction by the eutectic point 1, and they have the phase 101 with which SiC solid phase and the liquid phase balance and coexist between SiC solid phase and the liquid phase 102 by the presentation by the side of high SiC from the eutectic presentation CE. Therefore, if the solution 3 of this presentation is cooled, SiC can be deposited as a primary phase at the temperature T<sub>0</sub> on the liquidus line 103.

[0022] In addition, although the state diagram of drawing 1 was a 3 yuan system which shows an eutectic reaction, the 3 yuan system which deposits SiC solid phase by the approach of the gestalt this operation is not necessarily limited to what shows an eutectic reaction. What is necessary is just the system in which the phase with which the liquid phase and SiC solid phase balance and coexist even if it is the 3 yuan system which may be a system and does not produce further these reactions of 3 yuan which shows peritectic transformation and a monotectic reaction exists. For example, if a solution 5 is cooled in the case of the 3 yuan system (TM-Si-C; however TM show transition metals) which shows peritectic transformation as shown in drawing 2, SiC deposits as a primary phase at the liquidus-line temperature T<sub>1</sub>.

[0023] In addition, in case SiC solid phase deposits in drawing 1 and drawing 2, it is usually accompanied by supercooling. Therefore, in case a temperature gradient is formed in a raw material solution, it is necessary to make it the temperature requirement in consideration of supercooling. For example, like drawing 3, although liquidus-line temperature is T<sub>3</sub>, the solution 8 of presentation C<sub>0</sub> arranges the raw material solution 8 under the temperature gradient of the temperature requirement of T<sub>3</sub> to T<sub>four</sub> near the temperature of the liquidus line 103, when accompanied by supercooling  $\Delta T = T_3 - T_{four}$  at the time of a SiC deposit. Seed crystal is arranged in the low-temperature section of temperature T<sub>four</sub> of a solution. The mimetic diagram which expanded some pseudo-binary diagrams of SiC and TMSi<sub>2</sub> to drawing 3 as an example is shown. The solution 8 of presentation C<sub>0</sub> is put on the bottom of the temperature gradient in the temperature requirement of T<sub>5</sub> from temperature T<sub>four</sub>. In addition, at the time of a deposit, it is accompanied by supercooling ( $\Delta T = T_3 - T_{four}$ ). Seed crystal is held at temperature T<sub>four</sub>.

[0024] In the manufacture approach of this invention, the low-concentration (preferably 1mass% less than) impurity may contain in the raw material of a 3 yuan system. Even if the impurity contains in the raw material in many cases, a SiC single crystal can be grown up without affecting crystal growth. Moreover, since it is doped by that the element is incorporated by the SiC single crystal depending on the class of element of an impurity, it is possible to also make a SiC single crystal contain an impurity intentionally. For example, when a solution is made to contain aluminum and B as an impurity, these are doped by SiC and SiC can be used as a p type semiconductor. Moreover, SiC can be used as a n-type semiconductor when a solution is made to contain N as an impurity. In addition, in order to dope in a

SiC single crystal by using N as an impurity, the approach of arranging a raw material solution besides [ which makes N contain in a raw material ] an approach in N<sub>2</sub> gas ambient atmosphere can be used. [0025] in addition, the amount of the effectual silicon carbide with which the manufacture approach of the SiC bulk single crystal of the gestalt this operation is included in a solution -- the conventional LPE - - as compared with law, it can be made [ many ]. For this reason, it is possible to enlarge a growth rate comparatively and it is suitable for manufacture of a bulk single crystal. Moreover, since the approach of the gestalt this operation is not an approach of using the carbon which it begins to untie from a crucible, it can set the presentation of a raw material to arbitration first, and can perform a design and setup of a raw material or growth temperature easily. Moreover, since the raw material presentation with low vapor pressure can be chosen, it can control that a SiC crystal grows up to be locations other than seed crystal. Thus, since the manufacture approach of the gestalt this operation can manage crystal growth conditions comparatively easily, it is suitable also for mass production method.

[0026] Moreover, although the explanation mentioned above explained the raw material which contains a kind of transition metals, and Si and C of 3 yuan as a system raw material, the transition metals contained in a raw material are not limited to a kind of element, and can be used as the raw material containing two or more sorts of transition metals. For example, the Mo-Co-Si-C system which contains Mo and Co as transition metals, and the Mo-Cr-Co-Si-C system raw material which contains Mo, and Cr and Co as transition metals can be used.

[0027] Hereafter, the manufacture approach of the SiC bulk single crystal of the gestalt this operation is explained concretely.

[0028] First, the configuration of the manufacturing installation used for the manufacture approach of the silicon carbide monocrystal of the gestalt this operation is explained using drawing 4 .

[0029] The manufacturing installation of the gestalt of this operation is equipped with a chamber 20, and is installing the crucible 21 of carbonaceous in this chamber 20. The interior of a crucible 21 is filled up with transition metals and the raw material which consists of Si and C. About the presentation of a raw material, it mentions later. As for the perimeter of a crucible 21, heating apparatus 22 is arranged. This heating apparatus 22 is classified in the vertical direction in two or more steps, and is a controllable configuration about the temperature of each partition.

[0030] The seed electrode holder 24 which consists of polycrystal SiC above a crucible 21 is attached in the motor 25 so that rotation and rise and fall may be attained. Moreover, the seed crystal 26 of a SiC single crystal is attached in the lower limit of the seed electrode holder 24. In order to measure the skin temperature of a raw material which was furthermore heated in the equipment upper part and became a solution 23, the emission pyrometer 27 is installed. Moreover, the thermocouple 28 for measuring the temperature of a crucible 21 is installed in about 21 crucible.

[0031] With the gestalt of this operation, the SiC single crystal of three kinds of the following table 1 of 3 yuan was grown up from the sample of a system raw material. Sample No.1 is the 3 yuan system raw material of Mo-Si-C with which 31at(s).% and Si were mixed by 66at(s).%, and it mixed C for Mo at a rate of 3at(s).%. Sample No.2 are the 3 yuan system raw material of Cr-Si-C with which 54at(s).% and Si were mixed by 23at(s).%, and they mixed C for Cr at a rate of 23at(s).%. Sample No.3 are the 3 yuan system raw material of Co-Si-C with which 29at(s).% and Si were mixed by 65at(s).%, and they mixed C for Co at a rate of 6at(s).%. The phase 101 to which the system solution of 3 yuan balances SiC solid phase as shown in the state diagram of a 3 yuan system raw material of Mo-Si-C of sample No.1 at drawing 1 exists. Moreover, the phase 101 to which the system solution of 3 yuan balances SiC solid phase exists also in the state diagram of two kinds of other 3 yuan system raw materials.

[0032]

[Table 1]

表1

試料No.	Mo	Cr	Co	Si	C
1	31			66	3
2		54		23	23
3			29	65	6

(at.%)

[0033] Next, an approach to manufacture the bulk single crystal of a 3 yuan system raw material to silicon carbide of Table 1 is explained using the above-mentioned crystal manufacturing installation.

[0034] First, after being filled up with a raw material in a crucible 21 and making the inside of a chamber 20 into a vacuum after that, the inside of a chamber 20 is pressurized more than atmospheric pressure or it as rare-gas ambient atmospheres, such as Ar. A raw material is fused with heating apparatus 22, and the 3 yuan system melt 23 of a transition element, and Si and C is formed. When melt 23 becomes a temperature requirement with a growth temperature of \*\*100-150 degrees C shown in Table 2, the seed crystal 26 which is the silicon carbide of a single crystal without driving a motor 25 and heating it specially is dropped, and melt 23 is made to contact. The depth of contact was made into extent in which seed crystal 26 is damp in melt 23. In addition, sample No. described in Table 2 corresponds with sample No. of Table 1. Moreover, it is temperature low about 50-100 degrees C, and among three samples, the sample No. Mo-Si-C system raw material of 3 yuan of 1 is the most expensive, and the growth temperature of Table 2 has it by sample No. Co-Si-C the system of 3 yuan of 3. [ lowest than the temperature of the liquidus line 103 of each raw material ]

[0035]

[Table 2]

表2

試料No.	成長温度(°C)
1	2150
2	2050
3	1750

[0036] It is left for a while until the temperature of melt 23 turns into growth temperature, and the front face of seed crystal 26 is dissolved slightly, and a surface distortion and a surface oxide film are removed. It is made for a 30-120-degree C temperature gradient to arise in the upper part and the lower part of melt 23 at this time. Then, it grew up [ while holding the temperature of melt 23 uniformly, and ] for about 100 hours, rotating seed crystal 26. Consequently, either of three sorts of sample raw materials was also able to obtain the SiC bulk single crystal 29 of the diameter of several cm.

[0037] If the seed electrode holder 24 is made into the Czochralski method which raises the rate of crystal growth by whenever [ 1 in all fixed-speed ] and to pull up by the motor 25 at this time, a crystal can be grown up effectively. Since the growth side approaches the base of a crucible 21 in connection with crystal growth in not making it the Czochralski method but growing up a big single crystal, heating of heating apparatus 22 is controlled and a temperature gradient is formed so that the temperature of a growth side may always serve as near growth temperature.

[0038] In addition, the growth rate was 200 - 800 micrometer/h on the average, although it was dependent on the temperature gradient of melt 23. Since the melt 23 of sample No.3 has low growth temperature, temperature control is easy, moreover, its vapor pressure is also low and there is little presentation fluctuation of melt 23. Therefore, the melt of sample No.3 was the most stable of three kinds of the samples.



[0039] Moreover, as compared with the single crystal which produced the SiC bulk single crystal obtained by the manufacture approach of the gestalt this operation by the sublimating method, defect density was about 1/100, and was quality. Furthermore, the silicon carbide (SiC) single crystal produced by the approach of the gestalt this operation did not have polymorphism transition, and was a cubic 3C-silicon carbide crystal.

[0040] As mentioned above, by using the manufacture approach of the gestalt this operation, a lattice defect consistency is small and a comparatively big silicon carbide bulk single crystal without mixture of a polymorphism can be produced with an effectual growth rate. This becomes reducible [ the cost in connection with manufacture and energy ], and the mass production of a SiC single crystal is attained.

[0041]

[Effect of the Invention] According to this invention, it can \*\* offering the manufacture approach suitable for manufacturing a large-sized silicon carbide (SiC) single crystal.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The explanatory view showing the state diagram of the presentation on the line which connects SiC and MoSi<sub>2</sub> among the presentations of the 3 yuan system raw material of Mo-Si-C used by the SiC single crystal manufacture approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[Drawing 2] The explanatory view showing the state diagram of the presentation on the line which connects SiC and TMSi<sub>2</sub> among the presentations of the 3 yuan system raw material of TM-Si-C (TM: transition metals) used by the SiC single crystal manufacture approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[Drawing 3] The explanatory view showing what expanded some state diagrams of drawing 2 .

[Drawing 4] The explanatory view showing the configuration of the manufacturing installation used by the SiC single crystal manufacture approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[Description of Notations]

1 -- eutectic point, the 3 yuan solution of 3 --Si-C-Mo, and 5 -- the 3 yuan solution of TM-Si-C, the 3 yuan solution of 8 --TM-Si-C, 20 -- chamber, and 21 -- a crucible, 22 -- heating apparatus, a 23 --TM-Si-C solution, and 24 -- a seed electrode holder, 25 -- motor, 26 -- seed crystal and 27 -- the phase which an emission pyrometer, 28 -- thermocouple, 29 -- silicon carbide monocrystal, a 101--3 yuan system solution and SiC solid phase balance, and 102 -- the liquid phase, the 103 -- liquidus line, and 104 -- solid phase.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

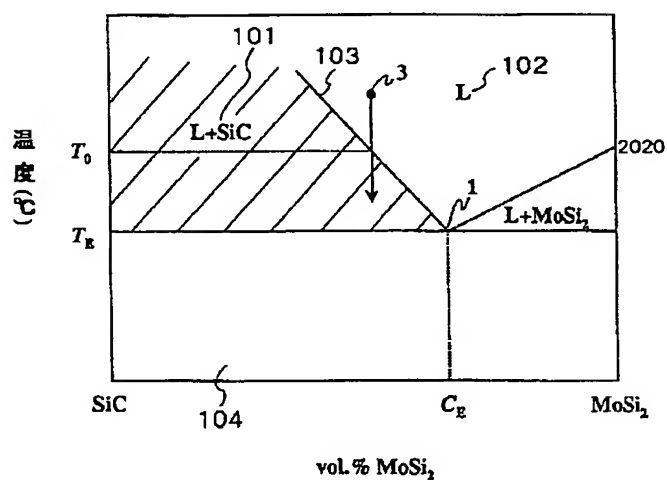
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

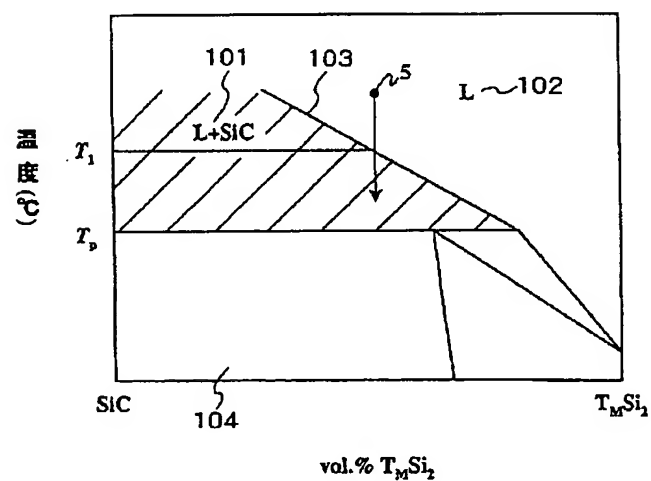
[Drawing 1]

図1

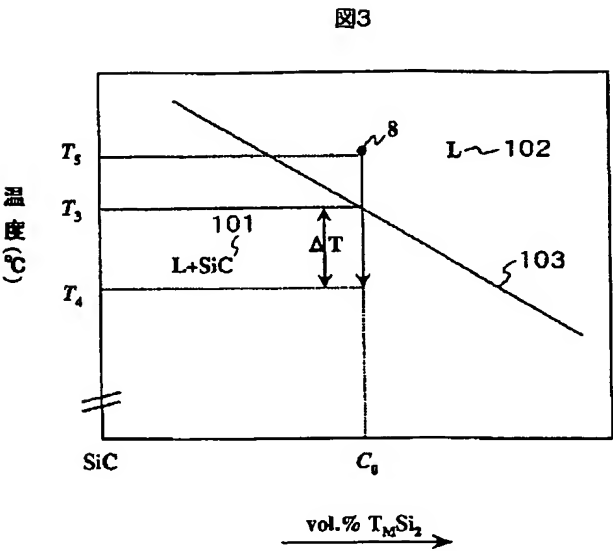


[Drawing 2]

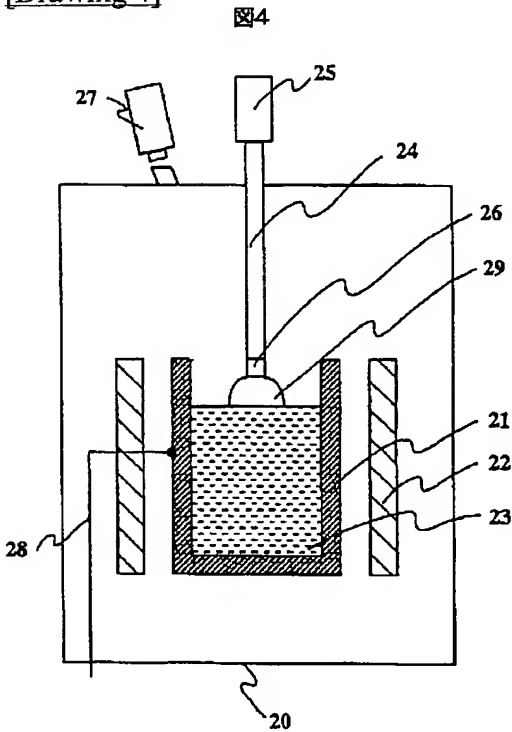
図2



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-264790  
(P2000-264790A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

C 3 0 B 29/36

C 3 0 B 29/36

A 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-72033

(22)出願日 平成11年3月17日(1999.3.17)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 岡本 和孝

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 阿部 輝宜

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100087170

弁理士 富田 和子

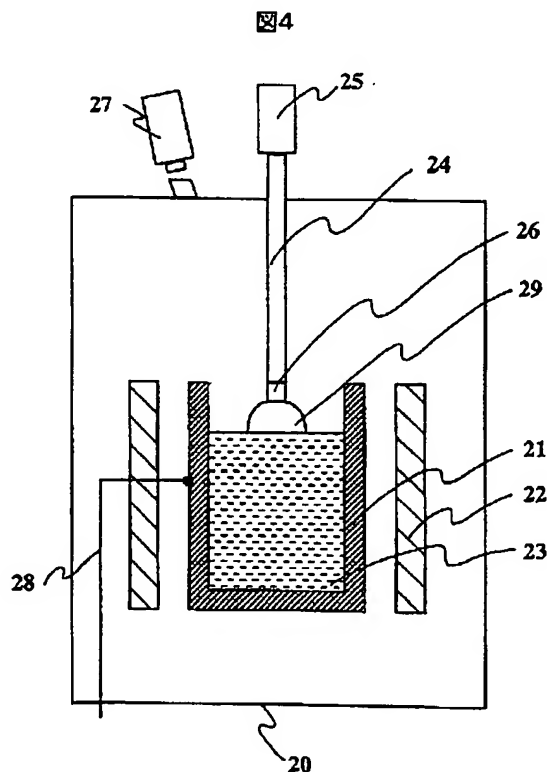
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化珪素単結晶の製造方法

(57)【要約】

【課題】 大型の炭化珪素 (S i C) 単結晶を製造するの  
に適した製造方法を提供する。

【解決手段】 遷移金属のうちの少なくとも一種の元素  
と、S i と、C とを含む原料を加熱装置22で加熱して  
熔融して融液23とし、融液23を冷却することによ  
り、炭化珪素単結晶29を析出成長させる、炭化珪素単  
結晶の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】遷移金属のうちの少なくとも一種の元素と、Si と、C とを含む原料を溶融して融液とし、前記融液に単結晶の炭化珪素種結晶を接触させるとともに、前記融液の温度を該融液の液相線よりも低い温度の融液の状態に冷却することにより、炭化珪素単結晶を析出成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 2】遷移金属のうちの少なくとも一種の元素と、Si と、C とを含む原料を溶融して融液とし、前記融液に温度勾配を形成し、かつ、前記温度勾配の低温部に単結晶の炭化珪素種結晶を接触させることにより、前記種結晶に炭化珪素単結晶を析出成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 3】請求項 2 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、前記温度勾配は、前記原料の組成の液相線温度が含まれることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 4】請求項 1 または 2 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、前記原料は、特定の温度範囲で、液相と SiC 固相とが平衡して共存する相を有する組成であることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 5】請求項 1 または 2 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、前記遷移金属は、VIII 族、IVb 族、Vb 族、Vlb 族の元素であることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 6】請求項 5 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、前記遷移金属は、Fe、Co、Ni、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Cr、Mo および W であることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 7】請求項 6 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、前記遷移金属は、Mo、Co および Cr であることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 8】請求項 1 または 2 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、前記原料は、前記遷移金属のうちの少なくとも一種の元素と、Si と、C と、1 mass % 以下の不純物とからなることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 9】請求項 1 または 2 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法において、析出する前記炭化珪素単結晶は、3C-炭化珪素単結晶であることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化珪素単結晶の製造方法に関わり、特に、光デバイスや電子デバイス用の基板ウエハを作製するための良質で大型のバルク単結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】炭化珪素 (SiC) は、熱的、化学的に

非常に安定であり、優れた耐熱性、高い熱伝導性、高い絶縁電界、大きな飽和電子速度を兼ね備えることから、高温環境下で動作するデバイス材料として、また、高温高圧下でも耐える耐環境素子材料として、さらに高周波素子材料として研究が進められている。また、炭化珪素は、バンドギャップが大きいので、短波長発光素子材料として注目されている。

【0003】炭化珪素には、六方晶系、立方晶系、単斜晶系などいくつかの結晶構造 (多形) が存在する。これらのうち特に六方晶系の 6H-炭化珪素単結晶や 4H-炭化珪素単結晶は、バンドギャップが約 3 eV と大きいので、青色 LED の発光素子材料として用いられる。また、立方晶系の 3C-炭化珪素単結晶は、結晶の対称性が高く、電子の移動速度も大きいので、高速で動作する半導体素子材料として注目されている。

【0004】従来、炭化珪素 (SiC) の単結晶の成長方法としては、気相成長法、アチソン法、ならびに、液相エピタキシャル法 (LPE 法) が知られている。

【0005】気相成長法としては、昇華法と化学反応堆積法 (CVD 法) が用いられている。昇華法では、炭化珪素 (SiC) 粉末を原料とし、これを高温にて昇華させ低温部に単結晶を析出させる方法である。CVD 法は、SiC 単結晶薄膜の成長法として用いられている。

【0006】アチソン法は、炭素と珪石を高温反応させて、単結晶を得る方法である。アチソン法は、研磨材料としての SiC 単結晶を工業的に得るために用いられている。

【0007】LPE 法は、炭素を含む材料 (一般には黒鉛) からなるるつぽを用い、このるつぽ内で珪素を溶融することにより、高温で珪素と炭素と反応させ、るつぽ内の珪素溶液中に炭素を溶融させ、低温部に配置した種結晶上に炭化珪素を析出成長させる方法である。

【0008】しかしながら、上記昇華法で作製された単結晶には、マイクロパイプ、積層欠陥など多種の格子欠陥が存在することが知られている。昇華法で多種の格子欠陥が生成する原因は、つぎのように考えられている。炭化珪素 (SiC) は、昇華時に、Si、SiC<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>C となって気化する。また、グラファイト部材も気化する。このため、これらのガス分圧を、化学量論組成に制御することは、困難であり、結晶内で元素または分子が過剰に析出する現象が生じる。これが格子欠陥となると考えられている。また、昇華法では、結晶成長条件と多形転移が密接に関わるため、格子欠陥制御と多形制御とを両立させるのが困難である。さらに、昇華法で工業的に SiC 単結晶を製造しようとすると、昇華・輸送・析出の一連のプロセス制御が困難である。

【0009】また、CVD 法では、ガスで原料を供給するため、原料供給量が少なく、バルク単結晶を成長させるのは困難である。

【0010】また、アチソン法は、原料中の不純物が多

く、高純度化は不可能である。また、アチソン法では大型の結晶はできにくい。

【0011】一方、LPE法により作製された炭化珪素結晶は、格子欠陥が比較的少なく多形転移が生じにくい。しかしながら、珪素溶液中への炭素の溶解量が低いために、LPE法の結晶成長速度は非常に遅い。このため、バルク結晶を成長させようとする、成長に多大な時間を要し、るつぼの消耗や種結晶以外の場所への結晶析出、多結晶の生成等が問題となる。このような理由から、LPE法は単結晶基板上に薄膜を形成するために用いられているが、バルク単結晶の成長には不向きである。

【0012】なお、特開平7-172998号公報には、バルクの炭化珪素(SiC)単結晶を成長する方法として、炭素を含むるつぼの周囲を断熱して加熱することにより、るつぼの炭素を珪素融液に溶解させ、融液面に接触させた種結晶に炭化珪素単結晶を成長させる方法が開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平7-172998号公報記載の炭化珪素単結晶の製造方法は、従来のLPE法と比較すると種結晶以外の場所への結晶析出や、多結晶の生成等が抑制されるという利点があるが、珪素融液に溶解しうる炭素の量に限りがあることについてはLPE法と変わらない。そのため、結晶成長速度を大きくするのに限界がある。

【0014】本発明は、大型の炭化珪素(SiC)単結晶を製造するのに適した製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、以下のような炭化珪素単結晶の製造方法が提供される。

【0016】すなわち、遷移金属のうちの少なくとも一種の元素と、Siと、Cとを含む原料を熔融して融液とし、前記融液に単結晶の炭化珪素種結晶を接触させるとともに、前記融液の温度を該融液の液相線よりも低い温度の融液の状態に冷却することにより、炭化珪素単結晶を析出成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態について説明する。

【0018】炭化珪素(SiC)は加熱すると、昇華や分解を生じ、SiC組成の融液が得られないため、SiC融液からSiC単結晶を成長させることはできない。そこで、本発明では、SiC組成に、第三の元素を加えた3元系材料を用い、その融液からSiC固相を析出成長させる。具体的には、3元系材料として、液相とSiC固相とが平衡する相が存在する材料を用いる。ここ

で、3元系材料の液相とSiC固相とが平衡する相とは、3元系材料の液相とSiC固相とが平衡して共存する相(例えば図1の相101)を意味する。この平衡する相を加熱すると、その組成の液相(図1では液相102)となる。

【0019】このような3元系は、加熱して液相とした後に冷却すると、液相とSiC固相とが平衡する相になり、SiC固相が析出し、SiC結晶を得ることができる。また、種結晶を配置しておく、種結晶の上にSiC固相を析出させることができ、SiCのバルク単結晶を成長させることができる。

【0020】発明者らは、SiCと組み合わせることにより上記のような3元系を構成する第三の元素を探索した結果、遷移金属を見いだした。遷移金属とSiとCの3元溶液(3元系の液相の融液)は、SiC固相と平衡し、上記のようにSiC固相を析出させることができる。また、遷移金属とSiとCの3元系のなかでも、結晶成長を容易に行うためには、3元溶液の融点が高いものが望ましい。また、3元溶液の組成を安定させるために、3元系溶液の遷移金属の蒸気圧が低い元素であることが望ましい。このような観点から第三の元素としての遷移金属を選択すると、VIII族、IVb族、Vb族、Vlb族の元素が望ましい。さらに、VIII族、IVb族、Vb族、Vlb族のうちFe、Co、Ni、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Cr、Mo、Wが望ましく、特に、Mo、Cr、Coが好ましい。

【0021】ここで例として、Mo-Si-Cの3元系について説明する。Mo-Si-Cの3元系において、SiC組成とMoSi<sub>2</sub>組成とを結ぶ線上に位置するMo-Si-C組成は、図1のような状態図を示す。すなわち、SiCとMoSi<sub>2</sub>は、共晶点1で共晶反応を示し、共晶組成C<sub>E</sub>よりも高SiC側の組成では、SiC固相と液相102との間に、SiC固相と液相とが平衡して共存する相101を有する。従って、この組成の溶液3を冷却すると、液相線103上の温度T<sub>0</sub>でSiCを初晶として析出させることができる。

【0022】なお、図1の状態図は、共晶反応を示す3元系であったが、本実施の形態の方法でSiC固相を析出させる3元系は、共晶反応を示すものに限定されるわけではない。包晶反応や偏晶反応を示す3元系であってもよく、さらにはこれらの反応を生じない3元系であっても、液相とSiC固相とが平衡して共存する相が存在する系であればよい。例えば、図2に示したような包晶反応を示す3元系(T<sub>M</sub>-Si-C;ただし、T<sub>M</sub>は遷移金属を示す)の場合、溶液5を冷却すると、液相線温度T<sub>1</sub>でSiCが初晶として析出する。

【0023】なお、図1、図2においてSiC固相が析出する際には、通常、過冷却を伴う。そのため、原料溶液に温度勾配を形成する際には、過冷却を考慮した温度範囲にする必要がある。たとえば、図3のように、組成

10

20

30

40

50

Coの溶液8は、液相線温度は $T_3$ であるが、SiC析出時には過冷却 $\Delta T = T_3 - T_4$ を伴う場合には、原料溶液8は、液相線103の温度の近傍の $T_3$ から $T_4$ の温度範囲の温度勾配下に配置する。種結晶は、溶液の温度 $T_4$ の低温部に配置する。例として図3にSiCと $T_{Si}$ の擬2元系状態図の一部分を拡大した模式図を示す。組成Coの溶液8は、温度 $T_4$ から $T_5$ の温度範囲での温度勾配下に置かれる。なお、析出時には過冷却( $\Delta T = T_3 - T_4$ )を伴う。種結晶は温度 $T_4$ に保持される。

【0024】本発明の製造方法において、3元系の原料中には低濃度(好ましくは1mass%以下)の不純物が含有されていてもよい。多くの場合、原料中に不純物が含有されていても、結晶の成長に影響を与えることなくSiC単結晶を成長させることができる。また、不純物の元素の種類によっては、その元素がSiC単結晶に取り込まれにドーピングされるため、SiC単結晶に意図的に不純物を含有させることも可能である。例えば、不純物としてAlやBを溶液に含有させた場合、SiCにこれらがドーピングされ、SiCをp型半導体にすることができる。また、不純物としてNを溶液に含有させた場合、SiCをn型半導体にすることができる。なお、Nを不純物としてSiC単結晶中にドーピングするためには、原料中にNを含有させる方法の他、原料溶液を $N_2$ ガス雰囲気中に配置する方法を用いることができる。

【0025】なお、本実施の形態のSiCバルク単結晶の製造方法は、溶液中に含まれる実効的な炭化珪素の量を、従来のLPE法に比較して多くすることができる。このため、比較的成長速度を大きくすることが可能であり、バルク単結晶の製造に適している。また、本実施の形態の方法は、るつぼからとけ出す炭素を利用する方法ではないため、最初に原料の組成を任意に定めることができ、原料や成長温度の設計や設定を容易に行うことができる。また、蒸気圧の低い原料組成を選択することができるため、種結晶以外の場所にSiC結晶が成長するのを抑制することができる。このように、本実施の形態の製造方法は、結晶成長条件を比較的容易に管理することが可能であるため、大量生産にも適している。

【0026】また、上述した説明では、3元系原料として、一種の遷移金属と、Siと、Cとを含む原料について説明したが、原料に含まれる遷移金属は一種の元素に限定されるものではなく、二種以上の遷移金属を含む原料にすることができる。たとえば、遷移金属としてMoとCoとを含むMo-Co-Si-C系や、遷移金属としてMoとCrとCoとを含むMo-Cr-Co-Si-C系原料を用いることができる。

【0027】以下、本実施の形態のSiCバルク単結晶の製造方法を具体的に説明する。

【0028】まず、本実施の形態の炭化珪素単結晶の製造方法に用いる製造装置の構成について図4を用いて説

明する。

【0029】本実施の形態の製造装置は、チャンバー20を備え、このチャンバー20内には、炭素質のるつぼ21を設置している。るつぼ21の内部には遷移金属、Si、Cからなる原料が充填される。原料の組成については後述する。るつぼ21の周囲は加熱装置22が配置されている。この加熱装置22は、上下方向に複数段階に区分けされており、各区分の温度を制御可能な構成である。

【0030】るつぼ21の上方には多結晶SiCからなるシードホルダー24が、回転及び昇降可能になるようモーター25に取り付けられている。また、シードホルダー24の下端には、SiC単結晶の種結晶26が取り付けられている。さらに装置上部には加熱されて溶液23となった原材料の表面温度を測定するために、輻射温度計27が設置されている。また、るつぼ21近傍にはるつぼ21の温度を測定するための熱電対28が設置されている。

【0031】本実施の形態では、下記表1の3種類の3元系原料の試料からSiC単結晶を成長させた。試料No. 1は、Moを31at. %、Siを66at. %、Cを3at. %の割合で混合したMo-Si-Cの3元系原料である。試料No. 2は、Crを54at. %、Siを23at. %、Cを23at. %の割合で混合したCr-Si-Cの3元系原料である。試料No. 3は、Coを29at. %、Siを65at. %、Cを6at. %の割合で混合したCo-Si-Cの3元系原料である。試料No. 1のMo-Si-Cの3元系原料の状態図には、図1に示したように3元系溶液がSiC固相と平衡する相101が存在する。また、他の2種類の3元系原料の状態図にも、3元系溶液がSiC固相と平衡する相101が存在する。

【0032】

【表1】

表1

試料No.	Mo	Cr	Co	Si	C
1	31			66	3
2		54		23	23
3			29	65	6

(at%)

【0033】次に上記結晶製造装置を用いて、表1の3元系原料から炭化珪素のバルク単結晶の製造する方法について説明する。

【0034】まず、るつぼ21内に原料を充填し、その後チャンバー20内を真空にした後、例えばArなどの希ガス雰囲気として、チャンバー20内を大気圧またはそれ以上に加圧する。加熱装置22により原料を溶融し、遷移元素とSiとCの3元系融液23を形成する。



融液23が、表2に示す成長温度 $\pm 100 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲になったとき、モーター25を駆動して、特別加熱しないで単結晶の炭化珪素である種結晶26を下降させ、融液23に接触させる。接触の深さは、種結晶26が融液23で濡れる程度とした。なお、表2に記した試料No.は、表1の試料No.と対応している。また、表2の成長温度は各原料の液相線103の温度よりも $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度低い温度であり、3つの試料のうち試料No.1のMo-Si-C3元系原料が最も高く、試料No.3のCo-Si-C3元系で最も低い。

【0035】

【表2】

表2

試料No.	成長温度( $^\circ\text{C}$ )
1	2150
2	2050
3	1750

【0036】融液23の温度が、成長温度になるまでしばらく放置し、種結晶26の表面をわずかに溶解させ、表面の歪みや酸化膜を除去する。このとき融液23の上部と下部では $30 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度差が生じるようにする。その後、融液23の温度を一定に保持しながら、かつ、種結晶26を回転させながら100時間程度成長を行った。その結果、3種の試料原料のいずれからでも数cm径のSiCバルク単結晶29を得ることができた。

【0037】このときモーター25によりシードホルダー24を結晶成長速度に合わせて一定速度で上昇させる引き上げる引き上げ法にすると、効果的に結晶を成長させることができる。引き上げ法にせず、大きな単結晶を成長させる場合には、結晶の成長に伴い成長面がほぼ21の底面に近づいていくので、成長面の温度が常に成長温度付近となるように、加熱装置22の加熱を制御し温度勾配を形成する。

【0038】なお、成長速度は融液23の温度勾配に依存するが、平均で $200 \sim 800 \mu\text{m/h}$ であった。試料No.3の融液23は、成長温度が低いため、温度制御が容易であり、しかも蒸気圧も低く、融液23の組成変動が少ない。そのため、3種類の試料の中では、試料

No.3の融液が最も安定であった。

【0039】また、本実施の形態の製造方法で得られたSiCバルク単結晶は、昇華法で作製した単結晶に比較して、欠陥密度は100分の1程度であり、高品質であった。さらに、本実施の形態の方法で作製した炭化珪素(SiC)単結晶は多形転移がなく、立方晶の3C-炭化珪素結晶であった。

【0040】上述してきたように、本実施の形態の製造方法を用いることにより、格子欠陥密度が小さく、多形の混在のない、比較的大きな炭化珪素バルク単結晶を、実効的な成長速度で作製できる。これにより、製造に関わるコスト及びエネルギーの削減が可能となり、SiC単結晶の量産が可能となる。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、大型の炭化珪素(SiC)単結晶を製造するのに適した製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態のSiC単結晶製造方法で用いるMo-Si-Cの3元系原料の組成のうち、SiCとMoSi<sub>2</sub>とを結ぶ線上の組成の状態図を示す説明図。

【図2】本発明の一実施の形態のSiC単結晶製造方法で用いるT<sub>M</sub>-Si-C(T<sub>M</sub>:遷移金属)の3元系原料の組成のうち、SiCとT<sub>M</sub>Si<sub>2</sub>とを結ぶ線上の組成の状態図を示す説明図。

【図3】図2の状態図の一部を拡大したものを示す説明図。

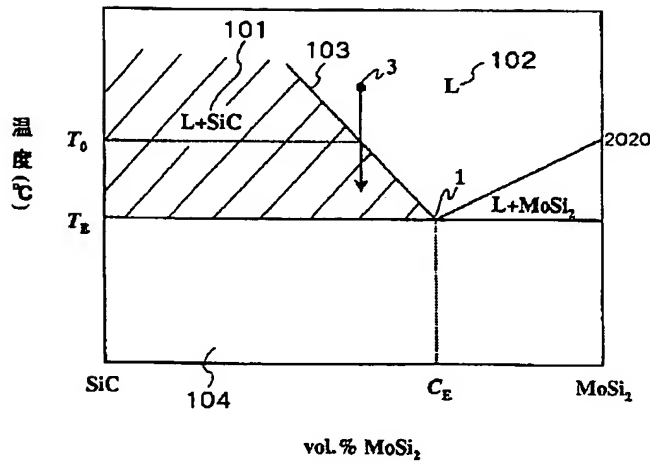
【図4】本発明の一実施の形態のSiC単結晶製造方法で用いる製造装置の構成を示す説明図。

【符号の説明】

1…共晶点、3…Si-C-Moの3元溶液、5…T<sub>M</sub>-Si-Cの3元溶液、8…T<sub>M</sub>-Si-Cの3元溶液、20…チャンパー、21…るつぼ、22…加熱装置、23…T<sub>M</sub>-Si-C溶液、24…シードホルダー、25…モーター、26…種結晶、27…輻射温度計、28…熱電対、29…炭化珪素単結晶、101…3元系溶液とSiC固相とが平衡している相、102…液相、103…液相線、104…固相。

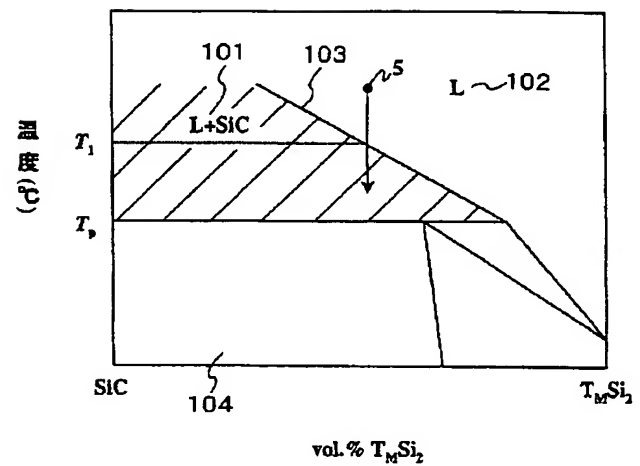
【図1】

図1



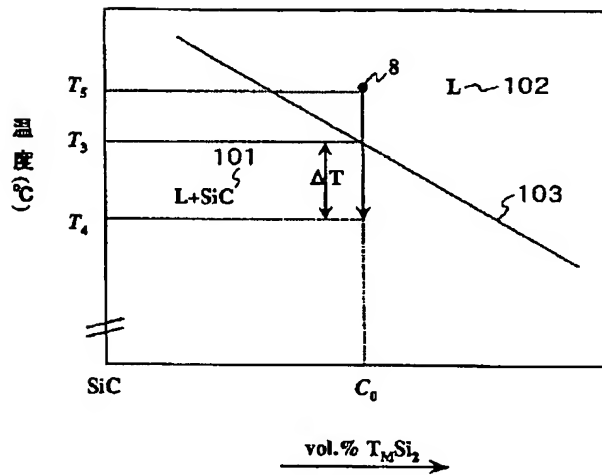
【図2】

図2



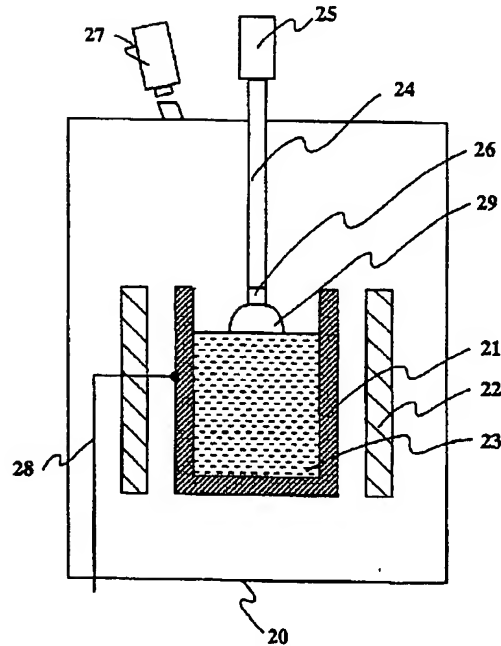
【図3】

図3



【図4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 正寿  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 青野 泰久  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山口 正治  
京都府京都市中京区三条通室町西入衣棚町53番1号 三条室町パークホームズ1005  
(72)発明者 乾 晴行  
大阪府高槻市野田3丁目31番21号  
Fターム(参考) 4G077 AA02 BE08 CC04 EA01 EA02 EH07